

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 459 816**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 79 17265**

---

(54) Procédé amélioré de stabilisation thermique de compositions à base de chlorure de polyvinyle.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 L 27/04; C 08 K 5/36, 5/56.

(22) Date de dépôt..... 26 juin 1979, à 14 h 50 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 16-1-1981.

---

(71) Déposant : Société dite : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Michel Gay.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Perret, Rhône-Poulenc Industries,  
centre de recherches des carrières, service brevets, 69190 Saint-Fons.

La présente invention concerne un procédé de stabilisation thermique de compositions à base de chlorure de vinyle qui empêche le jaunissement par l'emploi de composés non toxiques.

Les polymères de chlorure de vinyle doivent être mis en oeuvre à une température de l'ordre de 160 à 180°C et même à des températures supérieures de l'ordre de 190°C si l'on veut accélérer les cadences de production.

De très nombreux documents se rapportent à l'emploi de dérivés souffrés pour cette stabilisation thermique. La majorité de ces documents concerne des composés "thioétain" qui outre leur toxicité plus ou moins grande, peuvent présenter un certain nombre d'inconvénients.

Une référence récente a même mis en valeur le rôle éventuellement déstabilisant du PVC, des composés thiols pouvant être générés par décomposition des composés "thioétains". (W.H. STARNES Polymer Preprints vol. 19 N° 1 p. 623 de Mars 1978).

L'emploi de thiols et thioglycolates comme stabilisants du PVC a fait l'objet de divers brevets que l'on peut classer en quatre familles.

1/ Emploi de mercaptopropionates seuls (JA KOKAI 76 11 77 41) ou en présence de dérivés terpéniques insaturés (US 3 242 133). L'effet de stabilisation thermique est réel mais insuffisant.

2/ Traitement du PVC par un thioglycolate en milieu solvant à 80°C pendant 3 heures puis utilisation du PVC traité en présence de sels métalliques (JA KOKAI 77 13 91 59). La gain de la durée de stabilisation est faible puisqu'au test indiqué on passe de 75 mm à 90 mm sans indication d'une amélioration importante de la coloration initiale.

3/ Emploi de thiols (mercaptopropionate ou thioglycolate) en présence d'un stabilisant primaire organoétain (US 3-928 285 - BR 1 349 913 - GE 2 149 323 - US 4 021 407 - GE 2 703 904 - JA KOKAI 73 26 839). Outre le fait que l'emploi de composés "organoétain" est de plus en plus restreint à cause de la toxicité de ces produits les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants. L'emploi de l'association de ces 2 types de produits est moins efficace que l'emploi des mercaptides d'étain correspondants (voir Polymer Letters Vol. 9 p. 373 1971 - Edition J. Wiley and Sons).

4/ Emploi de mercaptides métalliques. Les mercaptides autres que ceux décrivant des composés organostanniques ne présentent pas d'efficacité notable.

.../...

Il a été trouvé que l'on obtenait une action stabilisante remarquable, en utilisant certains thioglycolates associés à un stabilisant primaire constitué par un sel de zinc, un sel alcalino terreux et un polyol.

5 YOSHIRO NAKAMURA a décrit dans plusieurs brevets et publications l'action stabilisante obtenue par emploi de sels de calcium et de zinc et de 2-amino-4,6-dimercapto S-triazine (JA KOKAI 78 00 245 - 77139 160 - Journal of Macromolécule Sciences Chem. A 12 (2) p. 323-326 (1979).

10 Les résultats obtenus avec un tel système stabilisant sont très inférieurs à ceux obtenus avec le système stabilisant selon notre invention ainsi qu'on le verra dans les exemples.

Le brevet britannique 1 001 344 revendique des compositions à base de PVC contenant a) un ou plusieurs sels organométalliques de  
15 Lithium, sodium, potassium, magnésium, calcium, zinc, strontium, cadmium, baryum, aluminium, étain ou plomb

b) un composé soufré ayant un point d'ébullition supérieur à 250°C et

20 c) un antioxydant organique qui inhibe les réactions en chaîne de décomposition du PVC.

De telles compositions conduisent à des objets faiblement colorés.

C'est de façon tout à fait inattendue que la demanderesse a trouvé un effet de synergie remarquable entre les sels de zinc, les sels de métal alcalino terreux, certains polyols et les thioglycolates à l'état  
25 libre qui conduisent à des objets incolores et ayant une très bonne tenue thermique.

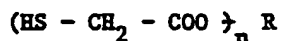
Plus précisément il a été trouvé un procédé de stabilisation thermique de compositions à base de polymère de chlorure de vinyle caractérisé par l'emploi conjoint de :

30 A/ au moins un sel d'acide organique de zinc

B/ au moins un sel d'acide organique d'un métal alcalino terreux du groupe 2 A

C/ au moins un polyol choisi dans la famille constituée par le sorbitol, le xylitol et le mannitol.

35 D/ au moins un composé organique de formule générale



dans laquelle n est un nombre entier égal à 1 ou 2, 3 ou 4.

.../...

R représente un radical mono ou polyvalent alkyle ou alcényle ayant de 2 à 36 atomes de carbone, substitué ou non par des radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical cycloaliphatique pouvant être substitué par un radical alkyle, ou un radical aryle ou aralkyle éventuellement substitué par un radical alkyle et pouvant comporter un ou plusieurs ponts oxygène, ou un radical trialkylisocyanurique, ou, si n égal 2, un radical  $-R_1 - COO - R_2 -$ ,  $R_1$  et  $R_2$  étant des radicaux alkyle linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement insaturés.

Par sel d'acide organique de zinc de même que par sel d'acide organique d'un métal du groupe 2A, on entend des sels dont l'anion provient principalement d'acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques aliphatiques ayant de 2 à 24 atomes de carbone, saturés ou non, substitués ou non, ou d'acides monocarboxyliques aromatiques ou alicycliques substitués ou non. Parmi les anions les plus couramment utilisés, on peut citer les acides acétique, diacétique, propionique, hexoïque, éthyl-2 hexanoïque, octoïque, caprique, undécylique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, oléique, ricinoléique, béhénique, hydroxystéarique, hydroxycaprique, benzoïque, phénylacétique, alkylbenzoïque, paratertiobutylbenzoïque, salicylique. Les sels métalliques dont l'anion est un phénol substitué ou non conduisent aussi à de bons résultats. On peut citer le phénol ou les phénols substitués par un radical alkyle ayant de préférence de 4 à 24 atomes de carbone. On peut aussi éventuellement utiliser un mercaptide par exemple un isooctyl thioglycolate de zinc. Parmi les sels revendiqués en (A) on a préféré les sels de zinc aux sels de cadmium que l'on aurait pu utiliser car ils sont beaucoup moins toxiques et polluants. On obtient d'ailleurs des résultats supérieurs par l'emploi de sels de zinc.

Des taux de 0,005 à 1 % en poids par rapport au polymère et de préférence de 0,01 à 0,5 % conduisent à de très bons résultats.

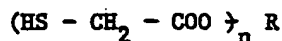
Parmi les sels revendiqués en (B) et dont les plus utilisés sont les sels de calcium, de baryum, de strontium ou de magnésium on préférera les sels de calcium qui sont généralement plus accessibles et moins polluants que les sels de baryum ou de strontium et qui conduisent à de très bons résultats. Ces sels sont couramment utilisés en mélange par exemple Ca et Ba ou Ca et magnésium. Pour des raisons d'efficacité et d'absence de toxicité on préfère le mélange calcium-magnésium. Des taux de 0,005 à 5 % en poids par rapport au polymère et de préférence de 0,02 à 1 % permettent en addition avec les autres stabilisants revendiqués

.../...

l'obtention de bons résultats.

Certains polyols conviennent pour allonger l'effet stabilisant des composés métalliques ou organiques selon l'invention. Un compromis doit toutefois être trouvé car ces produits ont tendance à colorer les compositions. Il a été trouvé que l'on obtenait des résultats particulièrement intéressants en utilisant du sorbitol, du mannitol ou du xylitol à des doses très faibles de l'ordre de 0,005 à 1 % en poids par rapport au polymère. A des doses aussi faibles que 0,005 à 0,01 % l'effet sur la stabilisation est déjà net et on n'observe pas d'effet parasite de coloration initiale.

Le composé organique revendiqué en (D) a la formule générale :



n pouvant être égal à 1, 2, 3 ou 4.

Parmi les composés selon l'invention on préférera d'une façon générale les composés dans lesquels n égale 2 qui globalement conduisent aux meilleurs résultats ; ceux dans lesquels n égale 1 donnent aussi de bons résultats, supérieurs en tout état de cause aux composés où n est supérieur à 2 particulièrement dans les compositions plastifiées. Le radical R couvre un grand nombre de significations. En effet les composés selon l'invention sont facilement obtenus par estérification de l'acide thioglycolique avec divers alcools ou polyols.

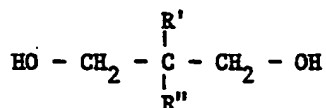
Si n = 1, R dérive d'un mono alcool R-OH et peut être un radical alkyle ou alkényle ayant de préférence de 6 à 36 atomes de carbone.

On partira alors d'alcools gras linéaires ou non tels que par exemple les alcools isoocytique, laurique, stéarique, undecylénique ou de mélanges d'alcools supérieurs en C 11 - C 15 (Synprol R).

R peut être aussi un radical aryle ou aralkyle ou cycloaliphatique. On partira alors par exemple de cyclohexanol, des alcools benzylés substitués ou non, de nonylphénol, des alcools phényléthylés d'alcool β phénoxyéthylé ou d'alcool anisique.

Si n = 2, R dérive d'un diol R(OH)<sub>2</sub> et peut être un radical alcoylène substitué ou non, ayant de 2 à 24 atomes de carbone.

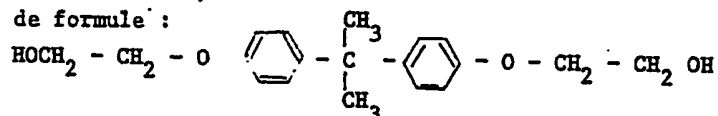
On partira alors de diols tels que le glycol, les propanediol-1,2 et 1,3, les butanediol-1,2 ou - 1,3 ou - 1,4 ou - 2,3, le pentanediol-1,5, l'hexanediol-1,6, le triméthyl-2,2,4 pentanediol-1,3 ou tous les glycols de formule



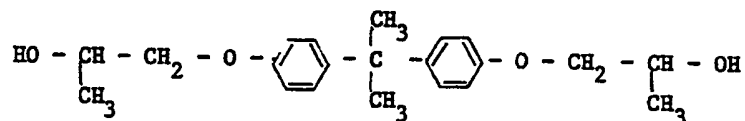
.../...

dans lesquels R' et R'' représentent des radicaux méthyle, éthyle, butyle, isobutyle, propyle ou isopropyle tel que par exemple le néopentylglycol. R peut être aussi un radical cycloaliphatique substitué : on peut alors par exemple du cyclohexane diméthanol ou du Bisphénol A hydrogéné

- 5 R peut encore être un radical arylène ou aralcoylène substitué ou non. On part alors par exemple de glycol orthophtalique, d'hydroquinone ou de Diol OE de formule :



ou de Diol OP de formule :



- 10 Certains esters de polyols peuvent aussi convenir comme par exemple l'hydroxypivalate de néopentylglycol ou le monostearate de glycerol.

Si n est supérieur à 2, on peut partir de triols simples comme par exemple l'hexane triol-1, 2, 6 ou le butanediol-1,2-4 ou le triméthylol propane ou le glycerol. On peut aussi partir de tetrols comme la pentaerythritol ou d'hexols comme le sorbitol dont éventuellement 2, 3 ou 4 fonctions peuvent être estérifiées.

- 15

Il est aussi possible de partir de composés hétérocycliques comme par exemple le trishydroxyéthyl isocyanurate (THEIC).

- 20 Parmi les composés qui s'appliquent bien à la mise en oeuvre de l'invention, on peut citer :

les thioglycolates de propane diol-1,2 et 1,3, les thioglycolates de butane diol-1,2 ou 1,3 ou 1,4, le thioglycolate d'hexane diol-1,6, les thioglycolates d'isooctyle ou de lauryle ou de cétyle ou d'octadécyle, le thioglycolate de méthyl-2 propyle-2 propane diol-1,3, le thioglycolate de glycol ou de néopentylglycol, le mono thioglycolate d'éthylène glycol, le thioglycolate de triméthyl-2,2,4 pentane diol-1,3, le thioglycolate de triméthyl hexane diol, le thioglycolate de triméthylol propane ou d'hexane triol-1,2,6 le thioglycolate de benzyle, le thioglycolate de bisphénol A hydrogéné, le thioglycolate de bis(hydroxyméthyl)-1,4 cyclohexane, le tris(thioglycolate) de triméthylol éthane ou propane, le tetrakis thioglycolate de pentaerythritol, le monothioglycolate de glycerylmonoricinoleate, le thioglycolate de trishydroxy éthyl isocyanurate, le thioglycolate d'hydroxypivalate de néopentyl glycol. .../...

- 25

- 30

Ces composés organiques sont utilisés dans des proportions qui varient beaucoup selon le poids moléculaire mais qui sont généralement comprises entre 0,005 et 5 % et de préférence 0,05 à 2 % en poids par rapport au polymère.

5 Par composition à base de chlorure de vinyle, on entend des compositions contenant un homopolymère du chlorure de vinyle ou de vinylidène, un copolymère de chlorure de vinyle avec divers autres monomères ou un mélange de polymère ou copolymère dont une partie majoritaire est obtenue à partir de chlorure de vinyle.

10 Tout type d'homopolymère de chlorure de vinyle peut convenir quelque soit son mode de préparation : polymérisation en masse, en suspension, en dispersion ou de tout autre type et quelque soit sa viscosité intrinsèque. Ces homopolymères peuvent aussi être modifiés chimiquement comme par exemple les polymères de chlorure de vinyle chlorés.

15 De nombreux copolymères de chlorure de vinyle peuvent également être stabilisés contre les effets de la chaleur : jaunissement et dégradation. Ils comprennent des copolymères obtenus par copolymérisation du chlorure de vinyle avec d'autres monomères présentant une liaison éthylénique polymérisable comme par exemple les esters vinyliques :  
20 acétate de vinyle, chlorure de vinylidène, les acides (ou leurs esters) maléique ou fumarique, les oléfines : éthylène - propylène - hexène, les esters acryliques, le styrène ou les éthers vinyliques : n-vinyldodecyl-ether.

Ces copolymères contiennent habituellement au moins 50 % en  
25 poids de chlorure de vinyle. Toutefois l'invention s'applique particulièrement bien aux copolymères contenant au moins 80 % en poids de chlorure de vinyle.

L'invention s'applique bien aussi aux mélanges de polymères comprenant des quantités minoritaires d'autres polymères comme les poly-  
30 léfines halogénées ou les copolymères acrylonitrile - butadiène - styrène ou aux mélanges d'homopolymères ou de copolymères tels que définis plus haut.

Ces compositions peuvent être soit "rigides" soit "flexibles".  
Lorsqu'on utilise des compositions "rigides" elles peuvent comporter alors  
35 des modificateurs de résistance au choc, des pigments et/ou des charges, des lubrifiants appelés couramment "processing aid" etc... en plus du polymère et des divers stabilisants ou adjuvants.

.../...

Lorsqu'on utilise des compositions "flexibles", elles peuvent comprendre des plastifiants primaires ou secondaires, des pigments et/ou des charges, des lubrifiants etc... en plus du polymère et des divers stabilisants ou adjuvants. Ces stabilisants sont essentiellement des antioxydants, des stabilisants "lumière" ou UV ainsi que d'autres composés connus pour leur effet sur la stabilisation thermique comme par exemple les époxydes, les phosphites, les composés phénoliques.

Ces époxydes sont généralement des composés complexes, habituellement des polyglycerides époxydés comme l'huile de soja époxydée, les huiles de lin ou de poisson époxydées le talloil époxydé, ou des esters époxydés d'acides gras, ou des hydrocarbures époxydés comme le polybutadiène époxydé, ou des éthers époxydés.

Divers alcoyls ou arylphosphites sont aussi connus pour leur activité stabilisante comme par exemple le phosphite de phényle et de 2-éthylhexyle, le phosphite de triisodecyle ou le diphosphite de diisooctyle et de pentaerythrite.

Des composés phénoliques ont aussi été utilisés comme stabilisants thermiques : il s'agit principalement de l'hydroxytoluène butylé (BHT) et d'autres phénols substitués.

Il va de soi que l'on ne sort pas de l'invention en ajoutant aux stabilisants revendiqués de petites quantités de stabilisants additionnels maintenant bien connus de l'homme de l'art comme par exemple des composés  $\beta$  dicétoniques ou des composés organiques azotés tels que les esters de l'acide  $\beta$  aminocrotonique ou les dérivés de l' $\alpha$ -phénylindole ou les dérivés des dihydropyridines substitués.

Les quatre stabilisants selon l'invention peuvent être incorporés en même temps que les autres adjuvants. Ils peuvent aussi être mélangés entre eux ou avec certains des adjuvants. Ils constituent alors une composition stabilisante qui sera ultérieurement incorporée au polymère. Toutes les méthodes usuelles connues dans ce domaine peuvent convenir pour réaliser le mélange des ingrédients. Toutefois l'homogénéisation de la composition finale peut avantageusement être faite sur malaxeur ou mélangeurs à rouleaux à une température telle que la composition devienne fluide, normalement entre 150 et 170°C pour le PVC et pendant une durée suffisante pour une bonne homogénéisation, soit environ de 3 à 20 minutes.

Les compositions selon l'invention peuvent être mises en oeuvre selon toutes les techniques habituellement utilisées pour travailler les compositions de PVC et de ses copolymères par exemple : injection -

.../...



extrusion - extrusion soufflage - calandrage - moulage par rotation, etc...

L'association des stabilisants selon l'invention permet de retarder considérablement, sinon de supprimer l'apparition de jaunissement pendant la période où la composition mise en oeuvre est chauffée à 180°C et plus, d'obtenir des produits finis transparents, incolores homogènes et ne présentant pas d'exsudation.

Dans les exemples suivants, on prépare les compositions en plaçant les divers constituants sous forme de poudre ou éventuellement liquide dans un broyeur à bille que l'on fait tourner sur rouleaux pendant le temps nécessaires à une bonne homogénéisation, généralement au moins 5 minutes.

Puis à partir de ces compositions homogènes, on prépare au moyen d'un calandrage à une température de 150 à 180°C pendant 3 minutes des plaques de 1 mm d'épaisseur dans lesquelles on découpe des éprouvettes rectangulaires d'environ 1 x 2 cm que l'on place en étuve ventilée à 180°C pendant des durées variables.

On détermine alors la coloration des échantillons par comparaison avec un disque Lovibond selon l'échelle GARDNER.

#### EXEMPLES 1 à 8

Ces exemples mettent en valeur le fait sur les thioglycolates utilisés en présence d'un bon accepteur d'acide chlorhydrique comme un sel de calcium n'ont qu'une activité stabilisante très faible (Ex. 2 et 3) de même que les mercaptides de Calcium et de zinc dérivants des composés organiques selon l'invention (Ex. 5 et 6). Pour obtenir une activité stabilisante, il est nécessaire d'utiliser un sel de zinc, un sel de métal du groupe 2 A et un thioglycolate (Ex. 7 et 8), l'emploi d'un sel de Ca seul ou de sels de Ca et de Zn étant très insuffisant (Ex. 1 et 4).

La composition de base A est constituée par :

. 1 000 g d'un PVC en poudre caractérisé par un indice de viscosité selon la norme NF T 51013, de 80, obtenu par polymérisation en suspension et vendu sous la dénomination commerciale LUCOVYL RS 8000.

. 100 g d'un agent renforçateur de choc qui est un copolymère de butadiène, de styrène et de méthacrylate de méthyle.

. 10 g d'un lubrifiant qui est une cire à base d'ester de colophane (commercialisé sous la marque Cire E)

. 30 g d'huile de soja époxydée.

.../...

A 100 g de cette composition A on ajoute les quantités des stabilisants indiqués dans le tableau ci-dessous et on obtient au test de tenue thermique tel qu'indiqué plus haut les indices de coloration Gardner suivants :

5 (Dans tous les tableaux qui suivent on abrégera thioglycolate en TG)

		Temps en mn									
EX	Stabilisant		0	7	14	21	30	40	50		
10	1 Stéarate de Ca	0,36	rose	brun	brun	brun	brun	-	-	-	
	2 Stéarate de Ca	0,36	5	11	brun	brun	brun	-	-	-	
	TG de Neopentylglycol	0,36			rouge	rouge					
	3 Stéarate de Ca	0,36	7	11	brun	brun	brun	-	-	-	
	TG d'isooctyle	0,36			rouge	rouge					
	4 Stéarate de Ca	0,36	5	7	9	10	11	11	12	noir	
15	Rhyl 2 hexoate de Zn	0,11								à 80mm	
	5 Stéarate de Ca	0,36	2	5	9	10	11	11	12	noir	
	Isooctyl TG de Zn	0,22								à 80mm	
	6 Ethyl 2 hexoate de Zn	0,11	3	4	5	6	noir				
	Neopentylglycol	0,36					à 28 mm				
	TG de Ca										
15	7 Rhyl 2 hexoate de Zn	0,11									
	Stéarate de Ca	0,36	0	0	1	1	2	4	7	11	
	TG de Neopentylglycol	0,36								à 85mm	
	8 Ethyl 2 hexoate de Zn	0,11									
15	Stéarate de Ca	0,36	0	0	6	7	10	11	12	noir	
	TG d'isooctyle	0,36								à 80mm	

On constate que l'emploi conjoint de sel de zinc, de sel de calcium et d'un thioglycolate conduit à des résultats intéressants mais non encore suffisants.

#### EXEMPLE 9 à 12

20 Dans ces 4 exemples, on met en valeur les performances très inférieures réalisées en mettant en oeuvre les composés selon les antériorités NAKAMURA (EX. 10 et 11), comparativement aux composés selon l'invention (Ex. 12 et 13) mais sans polyol.

25 La composition de base B renferme les mêmes constituants que ceux de la composition A mais avec les proportions suivantes :

- 1 000 g de PVC
- 100 g d'agent renforçateur choc

.../...

2459816

- 10 g de lubrifiant
- 30 g d'huile de soja époxydée
- 4 g de stéarate de Calcium
- 1,2 g d'éthyl-2 hexoate de zinc

5 A 100 g de composition B, on ajoute les quantités des stabilisants indiquées dans le tableau ci-dessous et on obtient au test de tenue thermique les indices de coloration GARDNER suivants :

EX	Stabilisant	Temps en mn							
		0	7	14	21	30	40	50	
	Composition B	5	7	9	10	11	11	12	noir à 80mm
10	9 Anilino-2 dithiol-4,6 s-triazine 0,36	3	4	6	9	12	15	16	noir à 60mm
	10 Butylamino-2 dithiol-4,6 s-triazine 0,36	0	8	10	12	16	18	noir	
	11 TG de neopentyl glycol 0,36	0	0	1	1	2	4	7	11 à 85mm
	12 TG de propane diol-1,3 0,36	0	0	1	1	2	5	8	10 à 85mm

#### EXEMPLES 13 à 15

15 On a constaté dans les exemples 7, 8, 11 et 12 que l'on obtient des résultats présentant déjà un certain intérêt avec des sels de calcium, de zinc et un thioglycolate. On montre dans les exemples ci-après tout l'intérêt que présente l'emploi simultané d'un polyol.

La composition de base C renferme :

- 20
- 1 000 g de PVC
  - 100 g d'agent renforçateur choc
  - 10 g de lubrifiant

Ces produits étant les mêmes que ceux de la composition A

- 25
- 5 g de stéarate de calcium
  - 5 g de stéarate de zinc

30 A 100 g de composition C on ajoute les stabilisants indiqués sur le tableau ci-après et on obtient au test de tenue thermique les indices de coloration GARDNER suivants sur des échantillons de 1 mm d'épaisseur obtenus par calandrage de 3 mm à 180°C, le test étant effectué à 180°C.

.../...

EX	Stabilisant	Temps en mn	0	7	14	21	30	40	50	60	70
	Composition C		5	6	7	8	8	noir			
13	Sorbitol	0,085	5	8	9	10	9	9	9	noir	
14	Sorbitol	0,085									
	TG de bishydroxy										
	méthyl cyclohexane	0,43	0	0	0	0,5	2	4	5	noir	
15	Sorbitol	0,13									
	TG de Bishydroxy		0	0	0	0,5	1,5	4	5	11	noir
	méthyl cyclohexane	0,43									

#### EXEMPLES 16 à 21

Cette série d'exemples se rapporte à des compositions de PVC plastifiées. Elle montre qu'utilisé seul le thioglycolate ne conduit pas à une bonne stabilisation (Ex. 16)

- 10 L'exemple 18 met en valeur la synergie apportée par l'emploi de thioglycolate avec un sel de zinc et un sel de calcium. L'exemple 20 correspondant à une composition selon l'invention montre que l'on améliore nettement la stabilisation par addition de quantité mineure de sorbitol, ce qui n'est pas le cas si on remplace le sorbitol par le pentaerythrite
- 15 qui nuit à la stabilisation (Ex. 21).

La composition de base D est constituée par :

- 654 g d'un PVC ayant un indice de viscosité de 95 obtenu par polymérisation en masse
- 10 g d'huile de soja époxydée
- 20 - 336 g de plastifiant qui est un dioctylphtalate.

A 100 g de composition D on ajoute diverses quantités des stabilisants indiqués sur la tableau ci-après.

- On prépare des feuilles par calandrage de 3 mm à 165°C dans lesquelles on prélève des échantillons sur lesquels on effectue le test
- 25 de stabilité thermique à 180°C. On obtient les résultats suivants :

.../...

		Temps en mn								
EX	Stabilisant	0	7	14	21	30	40	50	70	
Composition D		rose	rouge orangé	orangé foncé	9	11	12	12	brun	
16	TG de néopentylglycol 0,4	0,5	3	6	9	10	11	12	brun	
17	Stéarate Ca	0,12								
	Stéarate Zn	0,03	1	2	4	7	8	11	noir	
18	Stéarate Ca	0,12								
	Stéarate Zn	0,03	0	0	0	0,5	1	3	4	
	TG de Neopentylglycol 0,4								5	
19	Stéarate Ca	0,12	légers						bords noir	
	Stéarate Zn	0,07	ment	1	3	4,5	6	7	noirs à 55mm	
	Sorbitol	0,02	rose							
20	id. 19 +									
	TG de néopentylglycol 0,4	0	0	0	0	0	0,5	0,5	1	
21	Stéarate Ca	0,12								
	Stéarate Zn	0,07								
	pentaérythrite	0,07	0	0	0	1	1	3+	3+	
	TG de néopentylglycol 0,4								5+	
									taches taches taches	

On constate dans l'exemple 20, l'action tout à fait exception-  
 10 nelle du stabilisant selon l'invention puisqu'au bout de 70 minutes à 180°C  
 l'échantillon est à peine coloré. Nous rappelons que l'échelle GARDNER  
 va de 0 : incolore à 20 : noir. L'indice 1 correspond à un jaunissement  
 à peine perceptible et l'indice 0,5 correspond à une modification de la  
 coloration telle qu'on ne peut plus dire que l'échantillon est absolument  
 15 incolore ou "cristal" mais qu'on ne peut dire non plus qu'il y a un jaunis-  
 sement perceptible.

#### EXEMPLES 22 à 25

Ces exemples illustrent l'influence de diverses quantités de  
 thioglycolates.

20 On prépare une composition E constituée par :

- 1 000 g du même PVC qu'à l'exemple 16
- 390 g de dioctyl phtalate
- 20 g d'huile de soja époxydée
- 3 g de stéarate de calcium
- 25 - 1,5 g de stéarate de zinc
- 1 g de sorbitol.

.../...

A 100 g de compositions E on ajoute diverses quantités de stabilisants organiques. On obtient après homogénéisation de nouveaux mélanges avec lesquels on prépare des feuilles de 1 mm d'épaisseur par calandrage à 170°C pendant 3 mn. On obtient des indices de coloration GARDNER suivants :

		Temps en mn :								temps pour :
EX	Stabilisant		0	7	15	25	35	45	55	le noircis- sement
	Composition E	rose	6	7	5	5	6	taches noires	60 mn	
22	TG de lauryle 0,21 g	0	0	0	0,5	3	4	5	71 mn	
23	" 0,35 g	0	0	0	0	1	2	3	> 100 mn	
24	TG d'isooctyle 0,21 g	0	0	0	2	4	6	6	70 mn	
25	" 0,35 g	0	0	0	0	1	2	3	100 mn	

#### EXEMPLES 26 à 43

Ces exemples illustrent l'influence du thioglycolate en présence de quantités plus faibles de sels métalliques et de polyols. De nouveaux thioglycolates sont exemplifiés.

On remarquera les résultats exceptionnels obtenus avec un certain nombre de thioglycolates lourds par exemple les thioglycolates d'hydroxypivalate de néopentylglycol ou de bisphénol A hydrogéné ou de bis(hydroxyméthyl)-1,4 cyclohexane.

On prépare une composition F constituée par :

- 654 g du même PVC qu'à l'exemple 16
- 326 g de dioctylphtalate
- 10 g d'huile de soja époxydée
- 1,2 g de stéarate de Ca
- 0,7 g de stéarate de zinc
- 0,2 g de sorbitol

A 100 g de la composition F on ajoute les quantités de stabilisants indiqués dans le tableau ci-après.

On obtient après homogénéisation de nouveaux mélanges avec lesquels on prépare des feuilles de 1 mm d'épaisseur par calandrage à 150°C pendant 8 mn.

On obtient les indices de coloration GARDNER suivants :

.../...

2459816

EX	Stabilisant	Temps en mm							
		0	7	14	21	30	40	50	
	Composition F	0,5	3	4	5	5	7	noir	
5	26 TG de néopentylglycol	0,28 g	0	0	0	0	0,5	0,5	bords noirs à 70mm
	27 TG de lauryle	0,56 g	0	0	0	0	0,5		bords noirs à 53mm
	28 TG de Synprol	0,40 g	0	0	0	0	0,5	3	noir à 62 mm
	29 TG de butane-diol-1,3	0,28 g	0	0	0	1	2	2	bords noirs à 80mm
	30 TG d'hexane-diol-1,6	0,28 g	0	0	0	0	2	3	3 4 (80mm)
10	31 TG de méthyl, propyl propane diol-1,3	0,28 g	0	0	0	0	0,5	0,5	bords noirs à 70mm
	32 TG d'hydroxypivalate de neopentylglycol	0,28 g	0	0	0	0	0,5	3	noir à 70mm
	33 - d° -	0,40 g	0	0	0	0	0	0,5	3 (à 70mm)
	34 - d° - + sorbitol	0,40 g 0,01 g	0	0	0	0	0	0	1 (à 70mm)
	35 TG de triméthyl <sub>224</sub> pentane diol-1,3	0,28 g	0	0	0	0	0	1	3 bords noirs à 70mm
15	36 TG de bisphénol A hydrogéné	0,28 g	0	0	0	0	0	1	2 bords noirs à 70mm
	37 TG de bisphénol A hydrogéné + sorbitol	0,28 g 0,01 g	0	0	0	0	0,5	1	2 (à 70mm)
	38 TG de bisphénol A hydrogéné + sorbitol	0,44 g 0,01 g	0	0	0	0	0	0	1 (à 70mm)
	39 TG de bis(hydroxyméthyl) <sub>4</sub> cyclohexane	0,28 g	0	0	0	0	0	0	1 (à 70mm)
	40 - d° -	0,40 g	0	0	0	0	0	0	0,5 (à 70mm)
20	41 TG de triméthylhexane-diol technique	0,28 g	0	0	0	0	0,5	2	bords noirs à 70mm
	42 TG de diol OR	0,40 g	0	0	0	0	0	0,5	"
	43 TG de diol OP	0,40 g	0	0	0	0	0	3	noir à 64 mm

.../...

EXEMPLES 44 à 53

Ces exemples mettent en valeur l'existence d'une quantité optimale de sorbitol dont un excès conduit à un jaunissement plus rapide dans le temps, ainsi que l'équivalence de résultats entre le sorbitol, le mannitol et le xylitol.

On prépare une composition G constituée par :

- 654 g du même PVC qu'à l'exemple 16
- 326 g de dioctylphthalate
- 10 g d'huile de soja époxydée
- 1,2 g de stérate de calcium
- 0,7 g de stérate de zinc

A 100 g de la composition G on ajoute les quantités des stabilisants indiqués dans le tableau ci-après.

On obtient après homogénéisation de nouveaux mélanges avec lesquels on prépare des feuilles de 1 mm d'épaisseur par calandrage à 150°C pendant 8 mn. On obtient les indices GARDNER suivants :

			Temps en mn							
EX Stabilisant			0	7	14	21	30	40	50	
Composition G			0,5	3	4	5	6	8	noir	
20	44	TG de neopentylglycol	0,28:	0	0	0	2	4	8	noir
	45	TG de neopentylglycol sorbitol	0,28: 0,02:	0	0	0	0	0	0,5	0,5 bords: noirs: à 70mm
	46	TG de neopentylglycol sorbitol	0,28: 0,03:	0	0	0	1	2	2,5	3 bords: noirs: à 80mm
	47	TG de Synprol	0,4 :	0	0	0	5	noir		
	48	TG de Synprol sorbitol	0,4 : 0,02:	0	0	0	0	0	0,5	3 noir à 62 mm :
	49	TG de Synprol sorbitol	0,4 : 0,03:	0	0	0	0	0	0,5	2 4 à 66 mm :
25	50	TG de Synprol sorbitol	0,4 : 0,07:	0	0	0	0,5	2	3	5 5 à 66 mm :
	51	TG de Synprol sorbitol	0,4 : 0,07:	0	0	0	1	3	6	7 7 à 66 mm :
	52	TG de Synprol mannitol	0,4 : 0,03:	0	0	0	0	0	0,5	2 4 à 66 mm :
	53	TG de Synprol xylitol	0,4 : 0,03:	0	0	0	0	0	0,5	2 4 à 66 mm :

.../...



EXEMPLES 54 à 61

Dans ces exemples, on fait varier l'anion du sel de calcium et on compare les résultats avec des sels de baryum et de magnésium.

On prépare une composition H constituée par :

- 5 - 654 g du même PVC qu'à l'exemple 16  
 - 326 g de dioctylphthalate  
 - 10 g d'huile de soja époxydée  
 - 3,2 g de thioglycolate du diol OE (voir formule p. 5)  
 - 0,7 g de stérate de zinc  
 10 - 0,2 g de sorbitol

A 100 g de la composition H on ajoute divers sels métalliques. On effectue le test de tenue thermique à 180°C sur des échantillons préparés par calandrage à 150°C pendant 8mm, on obtient les indices GARDNER suivants :

EX	Stabilisant	Temps en mn	Temps en mn							
			0	7	14	21	30	40	55	
15	54	Stéarate Ca	0,12	0	0	0	0	0	1	bords noirs à 75mm
	55	Octoate de Ca à 41% dans le white spirit.	0,14	0	0	0	0	0	1	noir à 75mm
	56	p-tertiobutylbenzoate de Ca	0,09	0	0	0	0	0	1	noir à 75mm
	57	- d° -	0,16	0	0	0	0	0	0,5	5 à 75mm
20	58	Ethyl-2 hexyl maleate de Ca	0,09	0	0	0	0,5	1	1	4 brun à 65mm
	59	Stéarate de baryum	0,09	0	1	2	2,5	1	1	bords noirs à 60mm
	60	p-tertiobutylbenzoate de Ba	0,09	0	1	2,5	1,5	1,5	1	bords noirs à 63mm
	61	Ethyl-2 hexyl maleate de magnésium	0,12	0	0	0	0,5	1	3	brun

EXEMPLES 62 à 68

- 25 Dans ces exemples, on fait varier l'anion du sel de zinc et on compare les résultats avec un sel de cadmium.

On prépare une composition J constituée par :

.../...

- 654 g de PVC (comme à l'exemple 16)
- 326 g de dioctylphtalate
- 10 g d'huile de soja époxydée
- 1,2 g de stéarate de Calcium
- 0,2 g de sorbitol

5

A 100 g de Ca composition J, on ajoute divers sels de zinc et de cadmium.

Sur des échantillons préparés comme indiqué précédemment on effectue le test de stabilité thermique et on obtient les résultats suivants :

10

EX	Stabilisant	temps en mn :								
			0	7	14	21	30	40	55	
62	Stéarate de zinc	0,07	0	0	0	0	0	0	1	bords noirs : à 75mm :
63	Ethyl-2 hexoate de zinc	0,03	0	0	0	0	0	0	0	bords noirs :
64	p-tertiobutylbenzoate de zinc	0,05	0	1	2	2	2	1	1	3 à 75 mm :
65	Ethyl-2 hexyl maléate de zinc	0,05	0	0	0,5	1	2	1	3	brun à 75mm :
66	Nonyl phénate de zinc	0,1	0	0	0	0	0	0	2	noir à 64mm :
67	Isooctylthioglycolate de zinc	0,09	0	0	0	0	0	0	3	noir à 63mm :
68	Oleate de Cadmium	0,1	1	3	5	6	8	9	9	11 à 75 mm :

15

#### EXEMPLES 69 à 79

20

On exemplifie divers couples d'anion de Calcium et de zinc dans des conditions thermiques un peu moins sévères. On prépare la composition K constituée par :

- 654 g de PVC (comme à l'exemple 16)
- 326 g de dioctylphtalate
- 10 g d'huile de soja époxydée
- 0,2 g de sorbitol
- 2,8 g de thioglycolate de bishydroxyméthyl cyclohexane.

25

A 100 g de ce mélange, on ajoute les quantités de sels métalliques indiquées dans le tableau. Les feuilles échantillons sont préparées par calandrage de 8 mm à 150°C

30

.../...

Le traitement thermique en étuve est effectué à 175°C.  
On obtient les résultats suivants :

		Temps en mn									
EX		Stabilisant		0	7	14	21	30	40	60	
5	69	Stéarate de zinc	0,07:	0	0	0	0	0	0	0	bords noirs
		Stéarate de Ca	0,12:								à 100mm
	70	Stéarate de zinc	0,07:								bords noirs
		p-tertiobutylbenzoate de Ca	0,12:	0	0	0	0	0	0	0	à 100mm
	71	Stéarate de zinc	0,07:								brun
10		salycilate de Ca	0,06:	0	0	0	0	0	0	0,5	à 99mm
	72	Stéarate de zinc	0,07:								brun
		benzoate de Ca	0,12:	0	0	0	0	0	0	1	à 73mm
	73	Ethyl-2 hexoate de zinc	0,03:								3 à
		Stéarate de Ca	0,15:	0	0	0	0	0	0	0	100mm
	74	Ethyl-2 hexoate de zinc	0,03:								4 à
		octoate de Ca (41% de White spirit)	0,15:	0	0	0	0,5	0,5	0,5	0,5	100 mm
	75	Ethyl-2 hexoate de zinc	0,03:								3 à
		p-tertiobutylbenzoate de Ca	0,15:	0	0	0	0	0	0	0,5	100 mm
	76	nonyl phenate de zinc	0,08:								brun
	p-tertio butyl benzoate de Ca	0,16:	0	0	0	0	0	0	0	à 97mm	
77	nonyl phenate de zinc	0,08:								brun	
	Octoate de Ca	0,18:	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	à 99mm	
78	p-tertio butyl benzoate de zinc	0,08:								brun	
	p-tertio butyl benzoate de Ca	0,12:	0	0	0	0	0	0	0	à 92 mm	
79	isooctylthioglycolate de zinc	0,07:	0	0	0	0	0	0	0,5	brun	
	p-tertiobutyl benzoate de Ca	0,12:								à 98mm	

.../...

REVENDICATION

- 1 - Procédé de stabilisation thermique de compositions à base de polymère de chlorure de vinyle caractérisé par l'emploi conjoint de :
- A/ au moins un sel d'acide organique de zinc
- 5 B/ au moins un sel d'acide organique d'un métal alcalino terreux du groupe 2A
- C/ au moins un polyol choisi dans la famille constituée par le sorbitol, le xylitol et le mannitol.
- D/ au moins un composé organique de formule générale :
- 10  $(HS - CH_2 - COO)_n R$   
 dans laquelle n est un nombre entier égale à 1, 2, 3 ou 4.  
 R représente un radical mono ou polyvalent alkyle ou alcényle ayant de 2 à 36 atomes de carbone substitué ou non par des radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical cycloalipha-
- 15 tique pouvant être substitué par un radical alkyle, ou un radical aryle ou aralkyle éventuellement substitué par un radical alkyle et pouvant comporter un ou plusieurs ponts oxygène, ou un radical trialkylisocyanurique, ou, si n égale 2, un radical  $-R_1-COO-R_2-$   $R_1$  et  $R_2$  étant des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant
- 20 de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement insaturés.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par l'emploi de 0,01 à 0,5 % en poids par rapport au polymère de sels organiques de zinc.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par l'emploi de 0,02 à 2 % en poids par rapport au polymère de sels organiques de métaux
- 25 alcalino terreux.
- 4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé par l'emploi de sels organiques de calcium ou de mélange calcium-magnésium.
- 5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par l'emploi de 0,005 à 1 % en poids par rapport au polymère de polyol
- 30 6 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par l'emploi de 0,05 à 2 % en poids par rapport au polymère de composé thioglycolique
- 7 - Compositions selon les revendications 1 à 6 caractérisées en ce que dans le composé thioglycolique n égale 2.

.../...

- 8 - Compositions selon la revendication 7 caractérisées en ce qu'elles contiennent de 5 à 120 % en poids par rapport au polymère d'un plastifiant.
- 9 - Compositions selon la revendication 8 caractérisées en ce que dans
- 5 le composé thioglycolique n égale 1 ou 2.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**